

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-92265

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	C
	4/04			A
	4/58			

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-244755	(71) 出願人	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(22) 出願日	平成7年(1995)9月22日	(72) 発明者	安達 紀和 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
		(72) 発明者	小島 久尚 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 二次電池の正極活物質、その製造方法および正極

(57) 【要約】

【課題】 活物質本体を構成する金属酸化物と炭素材料の配置関係を改良し、より高性能の二次電池用の正極活物質の開発を目的とする。

【解決手段】 この二次電池の正極活物質は、活物質本体を構成する粉末状の金属酸化物と、この金属酸化物の見掛け表面の15%以上を0.01 μ m~0.3 μ mの厚さで覆う比表面積が150m²/g以上の炭素材料とからなる。炭素材料を極めて薄く被覆することによりイオンの透過性と導電性を兼備させ、高性能化を図れた。さらに、この正極活物質に導電剤を配合することによりより高性能の正極が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】活物質本体を構成する粉末状の金属酸化物と、該金属酸化物の見掛け表面の 15%以上を $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の厚さで覆う比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料とからなることを特徴とする二次電池の正極活物質。

【請求項 2】炭素材料はその比表面積が $250\text{m}^2/\text{g}\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ である請求項 1 記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 3】炭素材料は、ケッチェンブラック、アセチレンブラックのいずれか一方である請求項 1 記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 4】炭素材料は金属酸化物の見掛け表面の 15%～80%を $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ の厚さで覆う請求項 1 記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 5】比表面積が $3.5\text{m}^2/\text{g}\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ である請求項 1 記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 6】金属酸化物は、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムコバルト酸化物、酸化マンガンの少なくとも 1 種である請求項 1 記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 7】活物質本体を構成する粉末状の金属酸化物と粉末状の炭素材料を配合する配合工程と、該金属酸化物と該炭素材料とに圧縮剪断応力を加え該炭素材料で該金属酸化物の表面を該金属酸化物の見掛け表面の 15%以上を $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の厚さで覆う被覆工程とよりなることを特徴とする二次電池正極活物質の製造方法。

【請求項 8】活物質本体を構成する粉末状の金属酸化物と該金属酸化物の見掛け表面の 15%以上を $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の厚さで覆う比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料とからなる正極活物質と該正極活物質間に介在する導電剤を構成する炭素粉と該正極活物質および該炭素粉を結着する結着剤とを有することを特徴とする二次電池の正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活物質として金属酸化物を、電解液として水溶液あるいは非水溶液を用いる二次電池の正極活物質の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電池の正極活物質として種々の金属酸化物が用いられている。その多くは比電導率が低いため導電剤が必要とされている。そして導電剤を金属酸化物粉末間に配置し電子電導性を与えて、還元反応を促進させている。かかる導電剤として炭素材料が用いられている。

【0003】電池の特性、特に放電性能に影響を与える要因の一つとして粉末状の金属酸化物と炭素材料の混合状態、両者の配置状態が問題となる。配置状態が悪く、

導電性の悪い部分があるとそこの金属酸化物に電子が供給されず、未反応の状態となり活物質として働かない。このため金属酸化物の利用率が低いという問題がある。

【0004】逆に炭素材料の混合状態をより均一にすると、金属酸化物が示す本来の電気化学的な電位が得られず、炭素材料との混成電位が観測されるため、結果的には電池としての回路電位が低下する。このように、金属酸化物と炭素材料の配置により電池性能は大きく影響される。この金属酸化物と炭素材料の関係を改良したものとして、例えば特開昭 61-214362 号公報に示す二酸化マンガンの粒子表面に黒鉛微粉末を層として形成した正極活物質が提案されている。また、特公平 7-36332 号公報には、金属酸化物粉末と人造黒鉛粉末の粒径比を $10^{-1}\sim 10^{-5}$ とし、金属酸化物を覆う炭素材料の被覆率を 0.5～15%とした正極活物質が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明も金属酸化物と炭素材料の配置関係を改良し、より高性能の二次電池の正極活物質の開発を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は金属酸化物の表面に炭素材料を被覆し、被覆状態を最適化することにより高性能の正極活物質を得ることを試みた。そして特定の炭素材料を使用し、その炭素材料の被覆厚さを極めて薄くすることにより高性能の正極活物質を得ることができることを発見し、本発明を完成したものである。

【0007】すなわち、本発明の二次電池の正極活物質は、比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料を使用し、その炭素材料で金属酸化物の見掛け表面の 15%以上を $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の厚さで覆うものである。本発明においては、比表面積の大きい炭素材料を用い、金属酸化物表面を覆う炭素材料の層を極めて薄くすることにより、活物質としての優れた導電性とリチウムイオン等のイオンの透過性を高め、高性能の活物質としたものである。

【0008】本発明に使用する金属酸化物としては、従来と同様に、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムコバルト酸化物、酸化マンガン等の金属酸化物を使用できる。本発明に使用する炭素材料は、比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものである。比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上と比表面積の高い炭素材料が好ましいのは、金属酸化物表面を覆う炭素材料の膜がポーラスとなり、電子電導性とともによりイオン透過性の良い膜となるためである。なお、より好ましい炭素材料はその比表面積が $250\text{m}^2/\text{g}\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ のものである。このような比表面積の高い炭素材料として、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが良い。

【0009】炭素材料は金属酸化物の見掛け表面の 15

%以上を0.01 μm ~0.3 μm の厚さで覆う。ここで金属酸化物の見掛け表面とは、金属酸化物粉末を構成する酸化物粒子の外表面を意味する。粒子内部に形成されている孔とかクラックを区画する内部表面を含まない。炭素材料は金属酸化物の見掛け表面の15%以上、好ましくは15~80%を被覆している。被覆が15%より小さいと正極初期容量が少ない。これは、電子導電が均一に行われなかったためと考えられる。逆に被覆が多くなると炭素材料の重量比が増えてくるため望ましくは80%以下が良い。

【0010】炭素材料の被覆の厚さは、厚くなると被覆を通してのリチウムイオンの移動が遅くなるため0.01 μm ~0.3 μm が良い。炭素材料の被覆の厚さは、電子導電性およびイオン透過性の両者を満足させるためには、特に、0.01 μm ~0.2 μm の範囲が良い。炭素材料を被覆した金属酸化物、すなわち、本発明の正極活物質の比表面積は3.5 m^2/g ~100 m^2/g であるのが好ましい。

【0011】活物質には前記した金属酸化物および炭素材料以外に更に充放電時の活物質の伸縮による導電性の不良を防ぐための黒鉛粉、電極を形成するための結着剤を混合することも好ましい。黒鉛粉としては粒径が1 μm ~20 μm の黒鉛を採用するのが好ましく、その配合量は金属酸化物100重量部あたり0.5~8重量部配合するのが良い。また、結着剤としてはPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を採用でき、その配合量は金属酸化物100重量部あたり1~10重量部配合するのが良い。

【0012】本発明の二次電池の正極活物質は、活物質本体を構成する粉末状の金属酸化物と粉末状の炭素材料を所定量配合し、この配合物に圧縮剪断応力を加え炭素材料を金属酸化物の表面に擦り込むことにより得られる。この圧縮剪断応力を加える装置としては図6の断面図に示す装置を使用できる。炭素材料を金属酸化物表面に擦り込むことにより金属酸化物表面に0.01 μm ~0.3 μm の極めて薄い炭素材料の被覆膜を形成できる。

【0013】

【作用】本発明の二次電池の正極活物質は、活物質本体を形成する金属酸化物の表面に比表面積の大きい炭素材料を極めて薄く被覆したものである。比表面積の大きい炭素材料で皮膜を形成しているため、また、皮膜を0.01 μm ~0.3 μm と極めて薄くしているため、皮膜が薄いポーラス状となりリチウムイオン等のイオンの透過性が良い。かつ、炭素材料の皮膜により導電性も優れている。このため高性能の正極活物質となる。

【0014】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。本実施例では、活物質本体に LiMn_2O_4 を用い、リチウム二次電池用の正極活物質を製造した。この LiMn_2

O_4 は、液相法により合成したもので、その平均一次粒径が1 μm 、平均二次粒径が3 μm のものである。

【0015】炭素材料としては、三菱化成のカーボンブラックCF9（平均粒径0.04 μm 、比表面積60 m^2/g ）、3050B（平均粒径0.04 μm 、比表面積50 m^2/g ）、電気化学工業のアセチレンブラック（平均粒径0.02 μm 、比表面積162 m^2/g ）、ライオンのケッチェンブラック（平均粒径0.03 μm 、比表面積1270 m^2/g ）を使用した。

【0016】 LiMn_2O_4 表面上に、炭素材料を被覆する方法として、 LiMn_2O_4 と炭素材料とを混合した混合粉を図6に示す炭素皮膜形成装置を用いて行った。この炭素皮膜形成装置は、内周径が200mm、軸方向長さが70mmの内部空間10をもつ回転ドラム1と、この回転ドラム1の内部の固定軸2に固定され回転ドラム1の内周面近くにまで延びる半円形状の押圧剪断ヘッド3をもつ第1アーム4と、この第1アーム4の回転後方に所定角度を隔てて固定軸2に固定され、回転ドラム1の内周面近くにまで延びる爪5をもつ第2アーム6とで構成されている。

【0017】この炭素皮膜形成装置の内部空間10に250gの前記混合粉を入れ、回転ドラム1の回転数を約2000回/分とし、30分間処理し、回転ドラム1の内周面と押圧剪断ヘッド3との間で圧縮剪断応力を加え、その後爪5で掻き落として混合することすることで LiMn_2O_4 表面上に炭素材料を被覆した。これにより本発明の活物質を調製した。

（実施例1の活物質）活物質本体として前記 LiMn_2O_4 を用い、炭素材料としてケッチェンブラックを用いた。そしてこの LiMn_2O_4 97重量%にケッチェンブラック3重量%を混合し、この混合分を前記した炭素皮膜形成装置で回転数を約2000回/分とし、30分間処理し、本発明の活物質を得た。

【0018】この活物質のSEM（走査型電子顕微鏡）写真およびオージェ電子分光分析による炭素マップを図7および図8に示す。これらのSEMと炭素マップにより、球状の LiMn_2O_4 表面に炭素材料が均一に被覆しているのが確認できる。

（実施例1の活物質を用いた電極Aの作成）得られた活物質の特性を調べるため、得られた活物質97重量部に対して、結着剤のPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を3重量部配合し、さらに溶剤のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を150重量部加えて混練し、ペースト状とした。そして、得られたペーストをドクターブレード法によりAl箔集電体上にコーティングし、その後80℃で1時間乾燥し、さらに3t/cm²の圧力でプレス成型を行って厚さ0.1mmの電極Aを作成した。

【0019】この電極Aを直径14mmの円盤状に打ち抜き、さらに80℃で4時間真空乾燥し、その後ドライボックス中に搬入してボタン型電池の製作を行った。対

極には金属Li、セパレータに微孔性ポリプロピレン膜のセルガード2400（商品名）、電解液に1M-LiPF₆/PC（50）DME（50）、即ち、PC（ポリピレンカーボネート）とDME（ジメトキシエタン）を各々50容量%混合した溶媒にLiPF₆を1M溶解した電解液を用いた。

【0020】電極の評価は次のようにして行った。充電は、まず2mA/cm²の定電流で4.1Vに達するまで行い、その後4.1Vの定電圧で合計5時間行った。放電は2mA/cm²で2.0Vに達するまで行った。この実施例1の活物質を使用した電極Aの正極容量とサイクル数との関係を図1の×印および符号Aで示す。この電極の初期容量は190mAh/gと高く、サイクル特性も良好で、30サイクル後の正極容量は165mAh/gと高い性能を示した。

（実施例1の活物質を用いた電極Bの作成）実施例1の活物質97重量部、結着剤のPVDF3重量部および導電剤として平均粒径3.5μm、比表面積34m²/gの黒鉛粉末2重量部を配合し、さらに溶剤のN-メチル-2-ピロリドン150重量部を加えて実施例1と同じ方法で電極Bを作成した。この電極Bは、電極Aとその組成が黒鉛粉末を5重量部含んでいることのみ相違し、他は製造方法も含め電極Aと同じである。

【0021】この電極Bの正極容量とサイクル数との関係を図1に合わせて、●印および符号Bで示す。実施例1の活物質に導電剤の黒鉛粉末を配合して作った電極Bは導電剤が配合されていない電極Aよりもさらに性能が優れたものであった。特に、サイクル数が増すに従い低下する正極容量の低下が少なくという優れた特性を示した。これは、導電剤として配合した黒鉛粉末が、充放電時の活物質の伸縮に起因する導電性の不足を防ぐ効果があると考えている。

（従来の活物質を用いた電極Cの作成）従来の活物質と本発明の活物質との性能を比較するため、本発明の活物質を得るために使用した活物質本体である前記LiMn₂O₄粉末をそのまま従来の活物質として使用し、このLiMn₂O₄粉末89重量部と前記黒鉛粉末8重量部と結着剤のPVDF3重量部と溶剤のN-メチル-2-ピロリドン150重量部とを加えて混練しペーストとした。そしてこのペーストを前記した電極Aおよび電極Bと全く同じ方法で電極Cを作成した。

【0022】この電極Cの正極容量とサイクル数との関係を図1に合わせて、○印および符号Cで示す。符号Cでしめされる従来の活物質を用いて作成された電極Cの正極容量から明らかなように、本発明の活物質を用いて作成された電極Aおよび電極Bは、極めて大きい正極容量を持ち、かつサイクル数の増加に伴う容量の減少も少ない。

（活物質本体を被覆する炭素材料の被覆率の関係）活物質本体を被覆する炭素材料の被覆率の関係を調べるため

に、活物質本体として前記したLiMn₂O₄粉末および炭素材料として前記したケッチェンブラックを使用し、LiMn₂O₄粉末とケッチェンブラックとの配合割合および前記した炭素皮膜形成装置による処理時間を調節し炭素材料被覆率（活物質本体の外表面全体が炭素材料で被覆された状態を被覆率100%とする。）の異なる6種類の活物質を調製した。そしてこれら6種類の活物質をそれぞれ使用し、前記した電極Aと全く同じ方法でそれぞれ6種類の電極を調製し、かつ同じ方法で正極初期容量を測定した。得られた結果を図2に示す。

【0023】なお、被覆率は、オージェ電子分光分析による、表面クリーニング後の炭素マップを画像処理する事により被覆率を算出した。図2から明らかなように、被覆率が30%程度のときに正極初期容量が最大になり、被覆率が増大するにつれ徐々に正極初期容量は低下する。これは被覆率が多くなると炭素材料の重量比が増えてくるためと考えられる。一方、被覆率20%程度までは、被覆率が増大するにつれ急速に正極初期容量が増大する。図2の結果では、被覆率15%未満では正極初期容量が小さい。また、被覆率20～80%程度が安定した高い正極初期容量を得ることが分かる。

（活物質本体を被覆する炭素材料の被覆厚さの関係）前記被覆率の関係を調べた時と同じようにLiMn₂O₄粉末とケッチェンブラックとの配合割合および前記した炭素皮膜形成装置による処理時間を調節し、被覆率が80%以上で、炭素材料の厚さが異なる7種類の活物質を調製した。なお、炭素材料被覆厚さ0mmの活物質は炭素皮膜形成装置による処理を行わなかったもので、単にLiMn₂O₄粉末100重量部だけのものである。また、炭素材料の被覆厚さは、Arスパッタによる深さ方向のオージェ電子分光分析により行った。

【0024】これら7種類の活物質をそれぞれ使用し、前記した電極Aと全く同じ方法でそれぞれ7種類の電極を調製し、かつ同じ方法で正極初期容量を測定した。得られた結果を図3に示す。図3から明らかなように、被覆厚さが0.01μm程度と極めて薄い炭素材料の薄膜が形成されていても大きな正極初期容量を示す。そして被覆厚さが増大するに従い、正極初期容量が低下する。実用的な被覆厚さは0.01～0.3μm程度である。これは、0.3μmより厚くなると被覆を通してのリチウムイオンの移動が遅くなるためであると考えられる。電子導電性、イオン透過性を得るため、望ましくは0.01μm～0.2μmの範囲が良いと判断される。

（活物質本体を被覆する炭素材料の比表面積の関係）前記した4種類のカーボンブラックおよび前記した黒鉛粉末を使用し、また、活物質本体は実施例で使用したのと同じLiMn₂O₄粉末を用い、LiMn₂O₄粉末と各炭素材料との配合割合および前記した炭素皮膜形成装置による処理時間を調節し、炭素材料の被覆率がほぼ60%で被覆厚さがほぼ0.1μmの比表面積の異なる5種

類の活物質を調製した。

【0025】これら5種類の活物質をそれぞれ使用し、前記した電極Aと全く同じ方法でそれぞれ5種類の電極を調製し、かつ同じ方法で正極初期容量を測定した。得られた結果を図4に示す。図4から明らかなように、炭素材料の比表面積は $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上が良い。望ましくは $250\text{m}^2/\text{g}$ 以上にすることで更に容量は向上する。

【0026】これを満たす材料としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが良い。この理由は、比表面積が大きい材料を用いると被覆がポーラス状になり、電子導電性も良くかつイオンの透過性の良い膜が形成できるからと考えられる。

(活物質の比表面積の関係)炭素材料を被覆した金属酸化物、すなわち、正極活物質の比表面積と正極初期容量との関係を調べるため6種類の粒径の異なる LiMn_2O_4 粉末を用意した。そして各 LiMn_2O_4 粉末と前記ケッチェンブラックを使用し、その配合割合および前記した炭素皮膜形成装置による処理時間を調節し、炭素材料の被覆率がほぼ60%で被覆厚さがほぼ $0.1\mu\text{m}$ の比表面積の異なる6種類の活物質を調製した。

【0027】これら6種類の活物質をそれぞれ使用し、前記した電極Aと全く同じ方法でそれぞれ6種類の電極を調製し、かつ同じ方法で正極初期容量を測定した。得られた結果を図5に示す。図5より明らかなように、活物質の比表面積は $3.5\text{m}^2/\text{g} \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ が良い。この場合、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ より大きくすると電極の強度が低下するためこの範囲の活物質が良い。

【0028】

【発明の効果】本発明の二次電池の正極活物質は正極初

期容量が大きく、かつ使用サイクルが増大しても正極容量の低下が少ない。このように本発明の二次電池の正極活物質は高性能のものである。また、本発明の活物質は、活物質本体を構成する粉末状の金属酸化物と粉末状の炭素材料とを圧縮剪断応力を加え、金属酸化物の表面に炭素材料を擦り付けることにより製造でき、容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の活物質および従来の活物質を用いて得られた電極の充放電サイクルと正極容量の関係を示す図である。

【図2】活物質を構成する炭素材料の被覆率と正極初期容量との関係を示す図である。

【図3】活物質を構成する炭素材料の被覆厚さと正極初期容量との関係を示す図である。

【図4】活物質を構成する炭素材料の比表面積と正極初期容量との関係を示す図である。

【図5】活物質の比表面積と正極初期容量との関係を示す図である。

【図6】実施例で使用した炭素皮膜形成装置の概略断面図である。

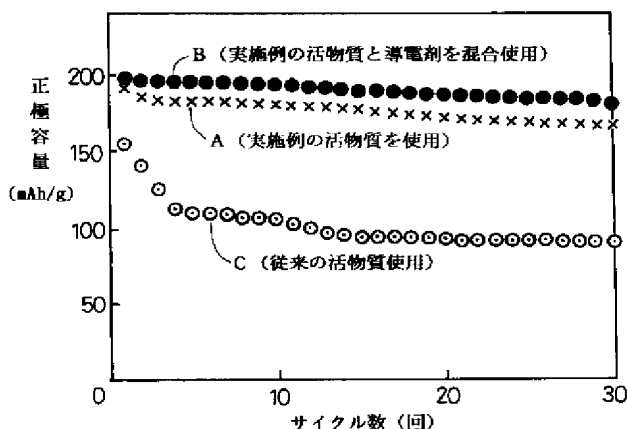
【図7】実施例の炭素材料皮膜をもつ活物質の粒子構造を示すSEM像である。

【図8】図7の活物質の粒子構造の炭素存在量(炭素図)を示すオージェ電子分光分析図である。

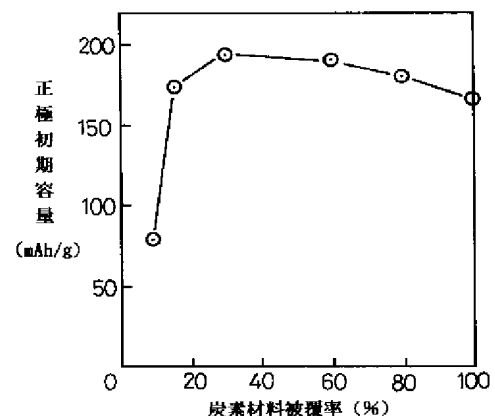
【符号の説明】

- | | |
|-----------|---------|
| 1…回転ドラム | 2…固定軸 |
| 3…押圧剪断ヘッド | 4…第1アーム |
| 5…爪 | 6…第2アーム |

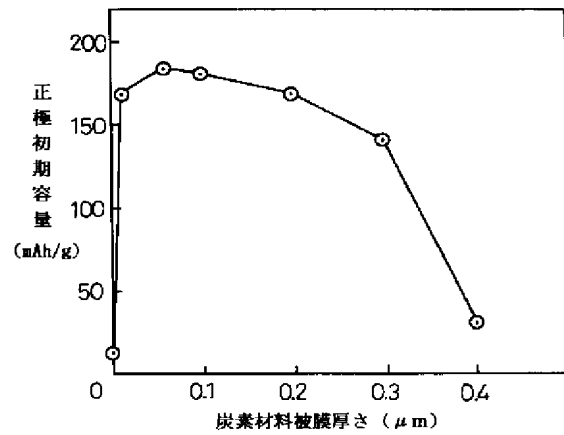
【図1】



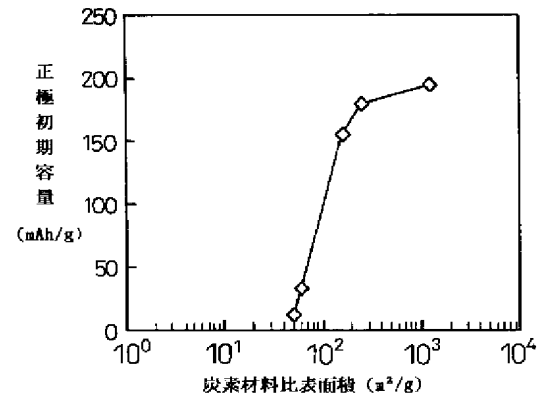
【図2】



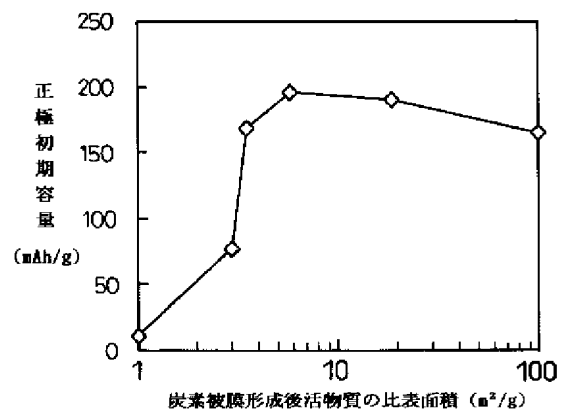
【図 3】



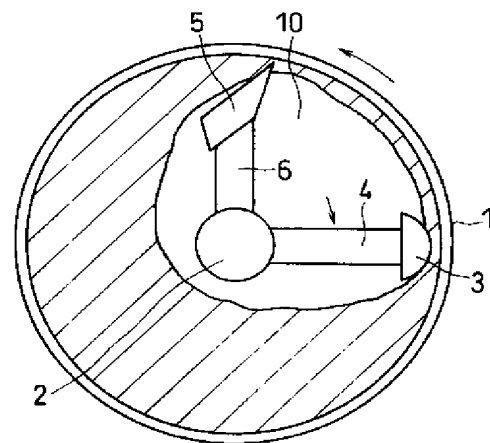
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

